

# ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ИВСИТА $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ И МАТТЕУЧИТА $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Дмитриева Н.В.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1,2</sup>, Уголков В.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, г. Санкт-Петербург

Вулканы с активным вулканизмом являются постоянно изменяющейся системой, и минералы, образованные в вулканических условиях, подвергаются воздействию температуры. Особое место среди минералов вулканических эффузий БТТИ и ТТИ занимают безводные и водные сульфаты щелочных (Na, K), например, ивсит и маттеучит [Филатов, Вергасова, 2012], щелочноземельных (Mg) металлов и меди. Исследования термических фазовых превращений природных фаз и их термического расширения позволяют сделать вывод о том, в каком виде происходит осаждение природных

фаз (минералов) в зонах активного вулканизма при разных температурах.

Объектами исследования являются **синтетические аналоги ивсита**  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и **маттеучита**  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Методом кристаллизации из концентрированного раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  получены образцы мелкозернистого ивсита (содержание фазы 85% + маттеучит и  $\text{NaHSO}_4$ ) и крупного монокристалла маттеучита, гидросульфат натрия  $\text{NaHSO}_4$  образовывался в ходе экспериментов.

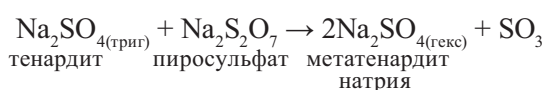
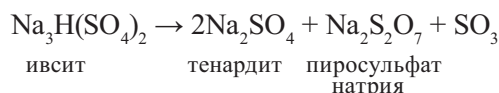
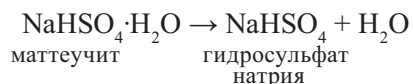
Фазовые переходы изучали методами порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku

Таблица 1. Сопоставление результатов терморентгенографии и термического анализа

	Условия	Температура, °C			Фазовые превращения
		ТР	ДСК	ТГ	
Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	ТР: воздух, 25 – 850 °C ДСК/ТГ: воздух, 25 – 1000 °C	50 – 75	56 – 64	25 – 175	Маттеучит → гидросульфат натрия (– 0,66 масс. %)*
		175 – 200	185	175 – 260	Гидросульфат натрия → ивсит (– 3 масс. %)
		250 – 300	282	260 – 325	Ивсит → тенардит, пиросульфат натрия (– 10 масс. %)
		375 – 400	393	325 – 490	Пиросульфат натрия, тенардит → метатенардит (– 8,8 масс. %)
		–	425 – 650	490 – 700	– 7 масс. %
		–	882	–	Плавление метатенардита
	ТР: вакуум, –180 – 220 °C	140 – 150	–	–	Гидросульфат натрия → ивсит
Маттеучит $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ТР: воздух, 25 – 200 °C ДСК/ТГ: воздух, 30 – 300 °C	50–60	46	47–54	Маттеучит → гидросульфат натрия (– 3,52 масс. %)
			61	54 – 68	Эндотермический эффект (– 0,24 масс. %)
		–	89 – 168	68 – 168	Слабый эндоэффект с группой пиков (– 2,4 масс. %)
		170 – 180	183	–	Частичное растворение ивсита
			193	168–206	Гидросульфат натрия → ивсит (– 5,1 мас. %)
		–	206 – 300	206 – 300	Эффектов не наблюдается (– 1,3 мас. %.)
	ТР: воздух, 5 – 75 °C	37–49	–	–	Маттеучит → гидросульфат натрия
	ТР: вакуум, –180 – 200 °C	–20 – 30	–	–	Маттеучит → гидросульфат натрия
		110–190	–	–	Гидросульфат натрия → пиросульфат натрия + ивсит

\*В скобках указана потеря массы.

UltimaIV, CuK $\alpha_{1+2}$ , 40 kV, 40 mA) и термического анализа (Netzsch STA 449–F3–Jupiter). Фазовые переходы происходили в следующем порядке:



Полученные результаты представлены и сопоставлены в таблице 1.

Для соединений определены параметры тензора термического расширения.

Ивсит  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  имеет максимальное расширение по оси тензора  $\alpha_{11}$ , которая близка к оси с. С этой осью сонаправлены зигзагообразные цепочки из полиэдров натрия: с повышением температуры они частично «распрямляются».

Расширение маттеучита  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  максимально по оси тензора  $\alpha_{11}$ , вдоль направления [101], что коррелирует вдоль с направлением зигзагообразных цепей из полиэдров натрия, описанных в [Grimvall, 1971].

Гидросульфат натрия  $\text{NaHSO}_4$  максимально расширяется вдоль осей тензора  $\alpha_{33}$  и  $\alpha_{11}$ . В этом направлении расположились в ряд атомы водорода с заселенностью позиций 0,5. Они влияют на силу связи Na–O, с повышением температуры эти связи искажаются сильнее.

Рентгендифракционные исследования были выполнены в ресурсном центре РДМИ СПбГУ.

*Работа поддержана проектом РФФИ № 17–03–00887.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов С.К., Вергасова Л.П. Новые минералы в продуктах фумарольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология, 2012. № 5. С. 3–12.
2. Grimvall S. The Crystal Structure of  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Acta Chemical Scandinavica, 1971. Vol 25. P. 3213–3219.